

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

|   |   |   |
|---|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :<br>C08K 5/3415, C08L 21/00  | A1  | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/06480<br>(43) Date de publication internationale: 11 février 1999 (11.02.99) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/EP98/04601</p> <p>(22) Date de dépôt international: 22 juillet 1998 (22.07.98)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité:<br/>97/10057 1er août 1997 (01.08.97) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN &amp; CIE. [FR/FR]; 12, cours Sablon, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et<br/>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PENOT, Christophe [FR/FR]; 50, rue Pasteur, F-63400 Chamalières (FR). VASSEUR, Didier [FR/FR]; Rue Claudius Labrosse, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).</p> <p>(74) Mandataire: HIEBEL, Robert; Michelin &amp; Cie, Service SGD/LG/PI-LAD, F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09 (FR).</p> | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée<br/>Avec rapport de recherche internationale.<br/>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.</p> |   |
|   |   |   |
| (54) Title: RUBBER COMPOSITION FOR COLOUR TYRE  |   |   |
| (54) Titre: COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COULEUR  |   |   |
| (57) Abstract   |   |   |
| <p>The invention concerns a white, light-coloured or coloured rubber composition, devoid of carbon black, usable for making colour tyres or rubber articles designed for such tyres, comprising at least (i) a diene elastomer, (ii) a reinforcing white or coloured filler, and (iii) an antidegradant, photostable and non-staining relative to said composition, consisting of a</p>   | <div data-bbox="738 1207 1323 1417" data-label="Chemical-Block"> <p style="text-align: right;">(1)</p> </div>   |   |
| <p>N-phenyl-maleimide derivative of formula (1) in which: R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, identical or different, represent hydrogen or a halogen; Ph represents a phenyl group, substituted or not; Ar represents an aryl group, substituted or not, with 6 to 12 carbon atoms.</p>   |   |   |
| (57) Abrégé   |   |   |
| <p>Composition de caoutchouc blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone, utilisable pour la fabrication de pneumatiques couleur ou d'articles en caoutchouc de couleur destinés à de tels pneumatiques; elle comporte au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge renforçante blanche ou colorée, et (iii) un agent antidégradant, photostable et non-tachant vis-à-vis de ladite composition, consistant en un dérivé de N-phényl-maléimide de formule (1) dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène; Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué; Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.</p>            |   |   |

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

|    |                           |    |   |    |  |    |                       |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie                   | ES | Espagne                                       | LS | Lesotho                                  | SI | Slovénie              |
| AM | Arménie                   | FI | Finlande                                      | LT | Lituanie                                 | SK | Slovaquie             |
| AT | Autriche                  | FR | France  | LU | Luxembourg                               | SN | Sénégal               |
| AU | Australie                 | GA | Gabon   | LV | Lettonie                                 | SZ | Swaziland             |
| AZ | Azerbaïdjan               | GB | Royaume-Uni                                   | MC | Monaco                                   | TD | Tchad                 |
| BA | Bosnie-Herzégovine        | GE | Géorgie                                       | MD | République de Moldova                    | TG | Togo                  |
| BB | Barbade                   | GH | Ghana   | MG | Madagascar                               | TJ | Tadjikistan           |
| BE | Belgique                  | GN | Guinée  | MK | Ex-République yougoslave<br>de Macédoine | TM | Turkménistan          |
| BF | Burkina Faso              | GR | Grèce   | ML | Mali                                     | TR | Turquie               |
| BG | Bulgarie                  | HU | Hongrie                                       | MN | Mongolie                                 | TT | Trinité-et-Tobago     |
| BJ | Bénin                     | IE | Irlande                                       | MR | Mauritanie                               | UA | Ukraine               |
| BR | Brésil                    | IL | Israël  | MW | Malawi                                   | UG | Ouganda               |
| BY | Bélarus                   | IS | Islande                                       | MX | Mexique                                  | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada                    | IT | Italie  | NE | Niger                                    | UZ | Ouzbékistan           |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon   | NL | Pays-Bas                                 | VN | Viet Nam              |
| CG | Congo                     | KE | Kenya   | NO | Norvège                                  | YU | Yougoslavie           |
| CH | Suisse                    | KG | Kirghizistan                                  | NZ | Nouvelle-Zélande                         | ZW | Zimbabwe              |
| CI | Côte d'Ivoire             | KP | République populaire<br>démocratique de Corée | PL | Pologne                                  |    |                       |
| CM | Cameroun                  | KR | République de Corée                           | PT | Portugal                                 |    |                       |
| CN | Chine                     | KZ | Kazakhstan                                    | RO | Roumanie                                 |    |                       |
| CU | Cuba                      | LC | Sainte-Lucie                                  | RU | Fédération de Russie                     |    |                       |
| CZ | République tchèque        | LI | Liechtenstein                                 | SD | Soudan                                   |    |                       |
| DE | Allemagne                 | LK | Sri Lanka                                     | SE | Suède                                    |    |                       |
| DK | Danemark                  | LR | Libéria                                       | SG | Singapour                                |    |                       |
| EE | Estonie                   |    |   |    |  |    |                       |

## COMPOSITION DE CAOUTCHOUC POUR PNEUMATIQUE COULEUR

La présente invention se rapporte aux compositions de caoutchouc pour pneumatiques, ainsi qu'aux agents antidégradants, encore appelés agents anti-vieillessement, destinés à protéger ces compositions contre le vieillissement atmosphérique.

Elle se rapporte plus particulièrement à la protection des compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées, dépourvues de noir de carbone et renforcées d'au moins une charge blanche ou colorée, en particulier de silice, de telles compositions étant utilisables pour la fabrication de pneumatiques de couleur.

Comme on le sait, les vulcanisats de caoutchoucs diéniques naturels comme synthétiques, en raison de la présence de doubles liaisons sur leurs chaînes moléculaires, sont susceptibles de se détériorer plus ou moins rapidement après une exposition prolongée à l'atmosphère, s'ils ne sont pas protégés, en raison de mécanismes connus d'oxydation et d'ozonolyse. De tels mécanismes ont été décrits par exemple dans les documents suivants: FR-A-1 358 702 ; FR-A-1 508 861 ou US-A-3 419 639 ; FR-A-2 553 782 ; réf. [1]: "*Antidegradants for tire applications*" in "*Tire compounding*", Education Symposium No 37 (ACS), Cleveland, Communication I, Octobre 1995 ; réf. [2]: "*Non-blooming high performance antidegradants*", Kaut. Gummi Kunst., 47, No 4, 1994, 248-255 ; réf. [3]: "*Antioxidants*" in Encycl. Polym. Sci. and Eng., 2nd Edition, Vol. 2, 73-91 ; réf. [4]: "*Protection of rubber against ozone*", RCT (Rubber Chem. Technol.) Vol 63, No 3, 1990, 426-450). Ces mécanismes complexes entraînent, suite à des ruptures des doubles liaisons et à l'oxydation des ponts de soufre, différents types de dégradation : l'oxydation se traduit par une rigidification et une fragilisation des vulcanisats, alors que l'attaque de l'ozone a pour conséquence l'amorce de craquelures ou fissures de surface qui vont se creuser et se propager plus ou moins vite en fonction de la nature et de la sévérité des contraintes dynamiques imposées à ces vulcanisats lors de leur utilisation. Les mécanismes de dégradation ci-dessus sont en outre accélérés sous l'action conjuguée de la chaleur par thermo-oxydation, ou encore de celle de la lumière par photo-oxydation (voir par ex. réf. [5]: "*Photo-oxydation and stabilisation of polymers*", Trends in Polym. Sci., Vol. 4, No 3, 1996, 92-98 ; ou réf. [6]: "*Degradation mechanisms of rubbers*", Int. Polym. Sci. and Technol., Vol 22, No 12, 1995, 47-57).

Tous les phénomènes de vieillissement ci-dessus ont pu être peu à peu inhibés grâce à la mise au point et commercialisation de divers agents antidégradants, antioxydants ou antiozonants. On a même trouvé des composés pouvant remplir simultanément ces deux fonctions ; les plus efficaces, à la fois comme antioxydants et antiozonants, sont de manière connue des dérivés de la quinoléine, comme par exemple la 2,2,4-triméthyl-1,2-dihydroquinoléine ("TMQ"), ou des dérivés de la p-phénylènediamine ("PPD") encore plus actifs que les premiers, tels que par exemple la N-1,3-diméthylbutyl-N'-phényl-p-phénylènediamine ("6-PPD") ou la N-isopropyl-N'-phényl-p-phénylènediamine ("I-PPD"). Ces antidégradants type TMQ et PPD, parfois même associés, sont aujourd'hui très répandus et utilisés de manière quasi-systématique (voir par ex. réf. [1], [2] et [4] supra) dans les compositions de caoutchouc conventionnelles chargées au moins en partie de noir de carbone leur donnant leur couleur noire caractéristique.

- 2 -

Depuis que les économies de carburant et la nécessité de protéger l'environnement sont devenues une priorité, et en particulier depuis la publication de la demande de brevet européen EP-A-0 501 227, l'intérêt pour les compositions renforcées à la silice a été largement relancé. Cette demande EP-A-0 501 227 décrit une composition de caoutchouc vulcanisable au soufre renforcée d'une silice précipitée particulière qui permet de fabriquer un pneumatique ayant une résistance au roulement nettement améliorée, sans affecter les autres propriétés en particulier celles d'adhérence, d'endurance et de résistance à l'usure.

La demande de brevet européen EP-A-0 810 258, publiée récemment, divulgue quant à elle une nouvelle composition de caoutchouc diénique renforcée d'une autre charge blanche particulière, en l'occurrence une alumine ( $Al_2O_3$ ) spécifique à dispersibilité élevée, qui permet elle aussi l'obtention de pneumatiques ou de bandes de roulement ayant un tel excellent compromis de propriétés contradictoires.

On peut ainsi désormais envisager la commercialisation de pneumatiques de couleur qui, pour des raisons esthétiques, notamment dans le domaine des véhicules tourisme, correspondent à une réelle attente des utilisateurs, tout en pouvant offrir à ces derniers une économie substantielle de carburant.

Il se trouve que les agents antidégradants décrits précédemment, mis au point et optimisés après de nombreuses années de recherche sur des compositions de caoutchouc conventionnelles de couleur noire, ne conviennent pas pour la protection de compositions de caoutchouc chargées exclusivement de charges blanches, en particulier de silice ou d'alumine. En effet, la plupart d'entre eux, et en particulier les dérivés TMQ ou PPD précédemment cités ne sont pas stables à la lumière : sous l'effet du rayonnement U.V. ils présentent une altération de couleur et tachent les compositions de caoutchouc, ce qui ne permet pas d'envisager leur utilisation dans des compositions blanches, claires ou colorées. Ces inconvénients bien connus ont par exemple été décrits dans FR-A-1 573 393, FR-A-1 577 770, FR-A-2 733 987. D'autre part, l'absence de noir de carbone, qui jouait jusqu'ici un rôle d'absorbeur U.V. très efficace dans les compositions conventionnelles, a pour conséquence d'aggraver tous les processus de dégradation décrits précédemment, notamment ceux de photo-oxydation.

Il a donc fallu développer pour ces pneumatiques de couleur de nouveaux systèmes de protection anti-vieillessement présentant des compromis de propriétés nouveaux, déplacés par rapport à ceux utilisés pour les pneumatiques noirs conventionnels, et notamment plus efficaces vis-à-vis des U.V., en mettant au point des combinaisons complexes, plus ou moins synergiques, de différents produits connus, de telles combinaisons faisant appel à la fois à des agents antioxydants, à des agents antiozonants et à des produits anti-U.V., tous devant être suffisamment actifs dans leur fonction respective et compatibles avec les conditions d'utilisation sévères des pneumatiques (température, fatigue due aux contraintes dynamiques), tout en étant stables à la lumière et non-tachants vis-à-vis des compositions qu'ils protègent.

Cependant, de tels systèmes anti-vieillessement, aussi performants soient-ils, présentent, outre leur difficulté de mise au point, un certain nombre d'inconvénients.

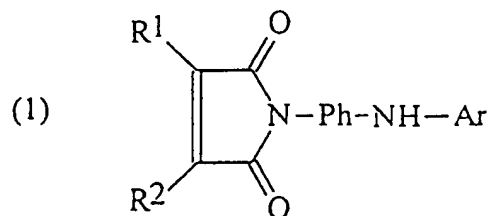
Tout d'abord, les antioxydants non-tachants classiquement utilisés dans les compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées, sont des dérivés phénoliques (voir par exemple FR-A-2 553 782 ; réf. [1] et [3] supra); ces derniers présentent l'inconvénient d'être moins efficaces, pour des élastomères diéniques, que leurs homologues dérivés PPD ou TMQ utilisés dans les compositions de couleur noire.

Quant aux antiozonants non-tachants, on utilise certes de manière connue des cires de protection du type paraffiniques, macro- ou micro-cristallines, mais ces cires, sans action chimique vis-à-vis de l'ozone, ne constituent que de simples barrières ou films de protection à la surface des élastomères, barrières physiques qui perdent leur efficacité dès qu'elles sont rompues par des phénomènes extérieurs tels que des contraintes mécaniques répétées, par exemple lors du roulage des pneumatiques. Un antiozonant demeurant actif sous l'effet des contraintes dynamiques est donc indispensable ; de tels antiozonants chimiquement actifs ont certes été proposés, comme par exemple des lactames (voir par ex. FR-A-2 553 782) ou des acétals cycliques (voir par ex. réf. [7]: *"The action of antiozonants in rubber"*, RCT vol. 58, No 4, 1985, 728-739 ; et réf. [8]: *"Improvement in the ozone resistance of elastomers with non-staining antioxidants"*, présenté à "Rubbercon '95", Göteborg, Suède, 9-12 mai 1995), mais ces produits sont là encore moins actifs que les dérivés PPD ou TMQ utilisés dans les compositions de couleur noire.

Enfin, on connaît des agents anti-U.V. non-tachants, par exemple des absorbeurs U.V. (produits dits "UVA") à base de benzotriazoles ou de benzophénones, ou des composés à base d'amines stériquement encombrées, dits "Hindered Amine Light Stabilizers" ("HALS") qui sont susceptibles de neutraliser l'action conjuguée des U.V. et de l'oxygène par formation de radicaux nitroxy stables (voir par exemple demande JP1996/25920, réf. [3] et [5] supra). Ces composés UVA ou HALS, utilisés habituellement pour la protection de polymères saturés tels que polyéthylène ou polypropylène, présentent cependant l'inconvénient d'être très chers.

Il était par conséquent tout à fait souhaitable, pour la protection anti-vieillessement de compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées destinées à des pneumatiques de couleur, de mettre au point des formulations plus simples et moins coûteuses que les formulations multi-produits décrites ci-dessus. Idéalement, il était encore plus souhaitable de trouver un agent antidégradant suffisamment efficace qui, à lui seul, puisse remplir les différentes fonctions d'agent antioxydant, d'agent antiozonant chimique et d'agent anti-U.V., tout en étant non seulement photostable et non tachant vis-à-vis des compositions protégées, mais encore compatible avec une utilisation en pneumatique et non perturbant vis-à-vis du système de vulcanisation. La Demanderesse a trouvé lors de ses recherches qu'une famille très spécifique de composés répond de manière inattendue à l'ensemble de ces exigences.

En conséquence, un premier objet de l'invention consiste en une composition de caoutchouc blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone et utilisable pour la fabrication de pneumatiques couleur, comportant au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge renforçante blanche ou colorée et (iii) un agent anti-vieillessement, photostable et non-tachant vis-à-vis de cette composition, consistant en un dérivé de N-phényl-maléimide de formule générale:



dans laquelle:

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène;
- Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué, et Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'invention pour la fabrication de pneumatiques de couleur ou pour la fabrication d'articles caoutchouteux de couleur destinés à de tels pneumatiques. ces articles étant choisis en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement. les sous-couches destinées par exemple à être placées sous ces bandes de roulement. les flancs. les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommages intérieures étanches pour pneu sans chambre.

Par pneumatiques ou articles de couleur, on entend dans la présente demande des pneumatiques ou articles dont une partie au moins est d'une couleur autre que le noir conventionnel, y compris d'une couleur blanche.

L'invention a également pour objet ces pneumatiques de couleur et ces articles en caoutchouc de couleur eux-mêmes, lorsqu'ils comportent une composition de caoutchouc conforme à l'invention.

L'invention a d'autre part pour objet un procédé pour protéger contre le vieillissement les compositions de caoutchouc blanches. claires ou colorées. utilisables pour la fabrication de pneumatiques couleur ou d'articles en caoutchouc destinés à de tels pneumatiques. ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore par mélangeage à ladite composition, avant sa vulcanisation, un agent anti-vieillessement répondant à la formule (1) ci-dessus.

L'invention a enfin pour objet l'utilisation d'un agent anti-vieillessement répondant à la formule (1) ci-dessus pour la protection des compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées, utilisables pour la fabrication de pneumatiques couleur ou d'articles en caoutchouc destinés à de tels pneumatiques.

L'invention ainsi que ses avantages seront aisément compris à la lumière de la description et des exemples de réalisation qui suivent.

## I. MESURES ET TESTS UTILISES

Les propriétés des compositions de caoutchouc sont évaluées comme indiqué ci-après. Lors  
des tests de photo-oxydation et de colorimétrie, les éprouvettes utilisées sont des éprouvettes  
non normalisées consistant en des lanières de caoutchouc de dimensions (L x l x e) égales à  
110 x 15 x 2.5 (longueur, largeur et épaisseur en mm).

### I-1. Temps de grillage

Les mesures sont effectuées à 130°C. conformément à la norme AFNOR-NF-T43-005 de  
novembre 1980. L'évolution de l'indice consistométrique en fonction du temps permet de  
déterminer le temps de grillage (encore appelé sécurité au grillage) des compositions de  
caoutchouc, apprécié conformément à la norme précitée par le paramètre T5, exprimé en  
minute (min) et défini comme étant le temps nécessaire pour obtenir une augmentation de la  
valeur de l'indice consistométrique (exprimée en "unité Mooney" (UM), avec la relation  $1$   
 $UM=0.83$  Newton.mètre) de 5 unités au-dessus de la valeur minimale mesurée pour cet  
indice.

### I-2. Essais de traction

Ces essais permettent de déterminer les modules d'élasticité et les propriétés à la rupture,  
conformément à la norme AFNOR-NF-T46-002 de septembre 1988. On mesure en seconde  
élongation (i.e. après un cycle d'accomodation) les modules sécants à 10% d'allongement  
(M10), à 100% d'allongement (M100) et à 300% d'allongement (M300). Sauf indication  
différente dans le texte, toutes ces mesures de traction sont effectuées dans les conditions  
normales de température et d'hygrométrie selon la norme AFNOR-NF-T40-101 de décembre  
1979.

### I-3. Tests de dureté Shore A

Ces mesures permettent d'apprécier la dureté des compositions après cuisson, conformément à  
la norme ASTM D 2240-86.

### I-4. Tests de photo-oxydation

Les compositions sont soumises après cuisson à un photo-vieillissement accéléré de la  
manière suivante : une face des éprouvettes est exposée pendant un temps déterminé (par  
exemple 4 ou 12 jours) sous 4 lampes à vapeur de mercure haute pression (MAZDA MA400)  
à 60°C en enceinte SEPAP 12/24 (MPC). On mesure ensuite les évolutions des propriétés  
mécaniques et colorimétriques. En particulier, les essais de traction après photo-vieillissement  
accéléré sont réalisés par extensométrie des éprouvettes à des contraintes de faibles  
allongements (10% et 25%), en première élongation, sur une machine Instron 1122, à faible  
vitesse de traction (10 mm/min). Les contraintes mesurées sont notées F10 et F25.



### I-5. Tests de résistance à l'ozone

Ces essais permettent d'évaluer la résistance des matériaux testés à l'agression d'une atmosphère d'air ozonisé pendant une durée variable, à température constante. Les mesures sont effectuées dans le cadre des normes AFNOR NF-T-46-019 et NF-T-46-039 de décembre 1992, les tests étant réalisés dans des enceintes dont les caractéristiques correspondent à celles de la norme AFNOR NF-T-46-038. Les mesures sont effectuées soit en statique (test noté S10) à 10% d'élongation (durée 1 à 20 jours), soit en dynamique (test noté D25 - fréquence 0.5 Hz) à 25% d'élongation (durée 48 heures), à une température de 27°C et sous une atmosphère contenant 40 ppcm (parties pour 10<sup>8</sup>) d'ozone.

Les résultats sont obtenus par observation visuelle des éprouvettes et notation de ces dernières selon les échelles qui suivent:

- Note au test D25 : de "0" (très bon) à "10" (très mauvais);
- Notes au test S10 (sur chacun des paramètres suivants selon cet ordre: nombre, largeur et profondeur des craquelures): de "0.0.0" (très bon) à "5.5.5" (très mauvais).

Les éprouvettes ayant rompu avant la fin du test sont signalées par la lettre "R" dans les tableaux de résultats, ce qui équivaut à une performance encore plus mauvaise qu'une note "10" au test D25 ou "5.5.5" au test S10.

### I-6. Tests colorimétriques

Les valeurs colorimétriques sont déterminées à l'aide d'un spectrophotomètre Microflash 200 D DATA COLOR en configuration D65/10 (lumière du jour ; angle d'observation 10°). Les propriétés colorimétriques sont mesurées de manière connue, selon le manuel d'instruction du colorimètre (mai 1995), par analyse du spectre de réflectance des éprouvettes.

Ces mesures sont reportées dans le système CIE LAB des 3 coordonnées tridimensionnelles colorimétriques L\*, a\*, b\*, système connu dans lequel:

- l'axe a\* représente la coordonnée de chromaticité vert-rouge, avec une échelle allant de -100 (vert) à +100 (rouge);
  - l'axe b\* représente la coordonnée de chromaticité bleu-jaune, avec une échelle allant de -100 (bleu) à +100 (jaune);
  - l'axe L\* représente la coordonnée de luminosité, avec une échelle allant de 0 (noir) à 100 (blanc);
- $-\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$  représente l'écart colorimétrique global moyen de chaque échantillon par rapport à un témoin non vieilli ; plus  $\Delta E$  est élevé, plus la composition a perdu de sa couleur initiale.

## II. CONDITIONS DE REALISATION DE L'INVENTION

En plus des additifs usuels et éventuellement d'au moins un agent colorant, les compositions selon l'invention comportent comme constituants de base (i) au moins un élastomère diénique, (ii) au moins une charge blanche ou colorée à titre de charge renforçante, et (iii) au moins un agent antidégradant, photostable et non-tachant vis-à-vis de ces compositions, consistant en un dérivé de N-phényl-maléimide répondant à la formule générale (1) précitée.

### II-1. Elastomère diénique

Par élastomère ou caoutchouc "diénique", on entend de manière connue un élastomère issu au moins en partie (i.e. un homopolymère ou un copolymère) de monomères diènes (monomères porteurs de deux doubles liaisons carbone-carbone, conjuguées ou non).

De manière générale, on entend ici par élastomère diénique "essentiellement insaturé" un élastomère diénique issu au moins en partie de monomères diènes conjugués, ayant un taux de motifs ou unités d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 15% (% en moles).

C'est ainsi, par exemple, que des élastomères diéniques tels que les caoutchoucs butyle ou les copolymères de diènes et d'alpha-oléfinés type EPDM n'entrent pas dans la définition précédente et peuvent être notamment qualifiés d'élastomères diéniques "essentiellement saturés" (taux de motifs d'origine diénique faible ou très faible, toujours inférieur à 15%).

Dans la catégorie des élastomères diéniques "essentiellement insaturés", on entend en particulier par élastomère diénique "fortement insaturé" un élastomère diénique ayant un taux de motifs d'origine diénique (diènes conjugués) qui est supérieur à 50%.

Ces définitions étant données, on entend en particulier par élastomère diénique susceptible d'être mis en oeuvre dans les compositions conformes à l'invention:

(a) - tout homopolymère obtenu par polymérisation d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone;

(b) - tout copolymère obtenu par copolymérisation d'un ou plusieurs diènes conjugués entre eux ou avec un ou plusieurs composés vinyle aromatique ayant de 8 à 20 atomes de carbone;

(c) - un copolymère ternaire obtenu par copolymérisation d'éthylène, d'une  $\alpha$ -oléfine ayant 3 à 6 atomes de carbone avec un monomère diène non conjugué ayant de 6 à 12 atomes de carbone, comme par exemple les élastomères obtenus à partir d'éthylène, de propylène avec un monomère diène non conjugué du type précité tel que notamment l'hexadiène-1,4, l'éthylidène norbornène, le dicyclopentadiène;

(d) - un copolymère d'isobutène et d'isoprène (caoutchouc butyle), ainsi que les versions halogénées, en particulier chlorées ou bromées, de ce type de copolymère.

- o -

Bien qu'elle s'applique à tout type d'élastomère diénique, l'homme du métier du pneumatique comprendra que la présente invention est en premier lieu mise en oeuvre avec des élastomères diéniques essentiellement insaturés, en particulier du type (a) ou (b) ci-dessus.

- 5 A titre de diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en  $C_1-C_5$ )-1,3-butadiènes tels que par exemple le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.
- 10 A titre de composés vinyle-aromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyle-toluène", le para-tertiobutylstyrène, les méthoxystyrènes, les chlorostyrènes, le vinylmésitylène, le divinylbenzène, le vinylnaphtalène.
- 15 Les copolymères peuvent contenir entre 99 % et 20 % en poids d'unités diéniques et de 1 % à 80 % en poids d'unités vinylaromatiques. Les élastomères peuvent avoir toute microstructure qui est fonction des conditions de polymérisation utilisées, notamment de la présence ou non d'un agent modifiant et/ou randomisant et des quantités d'agent modifiant et/ou randomisant employées. Les élastomères peuvent être par exemple à blocs, statistiques, séquencés,
- 20 microséquencés, et être préparés en dispersion ou en solution.

A titre préférentiel conviennent les polybutadiènes et en particulier ceux ayant une teneur en unités -1,2 comprise entre 4% et 80% ou ceux ayant une teneur en cis-1,4 supérieure à 80%, les polyisoprènes, les copolymères de butadiène-styrène et en particulier ceux ayant une

25 teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement entre 20% et 40%, une teneur en liaisons -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 65% , une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 20% et 80%, les copolymères de butadiène-isoprène et notamment ceux ayant une teneur en isoprène comprise entre 5% et 90% en poids et une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) de  $-40^{\circ}\text{C}$  à  $-80^{\circ}\text{C}$ , les copolymères isoprène-

30 styrène et notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et une  $T_g$  comprise entre  $-25^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Dans le cas des copolymères de butadiène-styrène-isoprène conviennent notamment ceux ayant une teneur en styrène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement

35 comprise entre 10% et 40%, une teneur en isoprène comprise entre 15% et 60% en poids et plus particulièrement entre 20% et 50%, une teneur en butadiène comprise entre 5% et 50% en poids et plus particulièrement comprise entre 20% et 40%, une teneur en unités -1,2 de la partie butadiénique comprise entre 4% et 85%, une teneur en unités trans -1,4 de la partie butadiénique comprise entre 6% et 80%, une teneur en unités -1,2 plus -3,4 de la partie

40 isoprénique comprise entre 5% et 70% et une teneur en unités trans -1,4 de la partie isoprénique comprise entre 10% et 50%, et plus généralement tout copolymère butadiène-styrène-isoprène ayant une  $T_g$  entre  $-20^{\circ}\text{C}$  et  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Bien entendu, l'élastomère peut être couplé et/ou étoilé ou encore fonctionnalisé avec un agent de couplage et/ou d'étoilage ou de fonctionnalisation. L'élastomère peut également être du caoutchouc naturel ou un coupage à base de caoutchouc naturel avec tout élastomère, notamment diénique, synthétique.

De manière préférentielle, l'élastomère diénique de la composition conforme à l'invention est choisi dans le groupe des élastomères diéniques fortement insaturés constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

Lorsque la composition conforme à l'invention est destinée à une bande de roulement pour pneumatique de couleur, l'élastomère diénique est de préférence un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90 % de liaisons cis-1,4.

## II-2. Charge renforçante

A titre de charge renforçante conviennent toutes les charges blanches (encore appelées charges claires) susceptibles de renforcer, seules ou en mélange entre elles, plus ou moins selon les applications visées, une composition de caoutchouc de pneumatique, comme par exemple de la silice, de l'alumine, des argiles, des hydrates ou oxydes d'aluminium et/ou de magnésium, la bentonite, le talc, la craie, le kaolin, l'oxyde de titane.

De manière préférentielle, le taux de charge renforçante est compris dans un domaine allant de 30 à 150 pce (parties en poids pour cent parties d'élastomère), plus préférentiellement de 30 à 100 pce, l'optimum étant différent selon les applications visées : le niveau de renforcement attendu sur un pneumatique vélo, par exemple, est bien entendu nettement inférieur à celui exigé sur un pneumatique apte à rouler à grande vitesse de manière soutenue, par exemple un pneu moto, un pneu pour véhicule de tourisme ou pour véhicule utilitaire tel que poids lourd.

De préférence, en particulier lorsque la composition de l'invention concerne un tel pneumatique apte à rouler à grande vitesse, la silice ( $\text{SiO}_2$ ) ou l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), voire les deux associées, constitue(nt) la majorité c'est-à-dire plus de 50% en poids de la charge renforçante totale. Plus préférentiellement encore, la silice et/ou l'alumine constituent plus de 80% en poids de cette charge renforçante totale.

La silice et/ou l'alumine peuvent constituer la totalité de la charge renforçante ; néanmoins, d'autres charges blanches peuvent, selon les applications visées, représenter de manière avantageuse une fraction plus ou moins importante de la charge renforçante.

Ainsi, on a constaté qu'une autre charge blanche associée par exemple à de la silice ou de l'alumine peut avoir pour effet d'opacifier les couleurs, en d'autres termes de diminuer le caractère clair, c'est-à-dire plus ou moins translucide des compositions chargées de silice ou d'alumine. Cette autre charge blanche est de préférence choisie parmi la craie, le talc ou le kaolin, plus préférentiellement le kaolin ; elle est préférentiellement utilisée à un taux de 2,5 à 12,5%, plus préférentiellement de 5 à 10% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine), selon les applications visées ; pour un taux inférieur à 2,5% l'effet est en général peu visible alors que pour des taux supérieurs à 12,5% les propriétés mécaniques des vulcanisats peuvent diminuer.

On a également constaté que l'utilisation d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) a pour effet de donner un ton pastel, particulièrement esthétique, aux couleurs choisies ; le taux d'oxyde de titane varie de préférence de 0,5 à 7%, plus préférentiellement de 1 à 3% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou d'alumine), selon les applications visées. Pour un taux inférieur à 0,5%, l'effet est en général peu visible alors que pour des taux supérieurs à 7% on s'expose à un risque d'effleurissement à la surface des vulcanisats.

Bien entendu, l'invention s'applique également aux cas où l'on choisit une charge renforçante colorée, compatible avec la couleur désirée pour le pneumatique, cette charge colorée pouvant être une charge naturellement colorée, ou encore obtenue par une opération de coloration préalable, par exemple une silice ou une alumine précolorée.

La silice utilisée peut être toute silice renforçante connue de l'homme du métier, notamment toute silice précipitée ou pyrogénée présentant une surface BET ainsi qu'une surface spécifique CTAB toutes deux inférieures à 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , même si les silices précipitées hautement dispersibles sont préférées, en particulier lorsque l'invention concerne des pneumatiques présentant une faible résistance au roulement. Par silice hautement dispersible, on entend toute silice ayant une aptitude très importante à la désagglomération et à la dispersion dans une matrice polymérique, observable de manière connue par microscopie électronique ou optique, sur coupes fines. Comme exemples non limitatifs de telles silices hautement dispersibles préférentielles, on peut citer la silice Perkasil KS 430 de la société Akzo, la silice BV 3380 de la société Degussa, les silices Zeosil 1165 MP et 1115 MP de la société Rhône-Poulenc, la silice Hi-Sil 2000 de la société PPG, les silices Zeopol 8741 ou 8745 de la Société Huber, des silices précipitées traitées telles que par exemple les silices "dopées" à l'aluminium décrites dans la demande EP-A-0 735 088.

L'alumine renforçante utilisée préférentiellement est une alumine hautement dispersible ayant une surface BET allant de 30 à 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , plus préférentiellement de 80 à 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , une taille moyenne de particules au plus égale à 500 nm, plus préférentiellement au plus égale à 200 nm, un taux élevé de fonctions réactives de surface Al-OH, telle que décrite dans la demande EP-A-0 810 258 précitée. Comme exemples non limitatifs de telles aluminés renforçantes, on peut citer notamment les aluminés A125, CR125, D65CR de la société Baikowski.

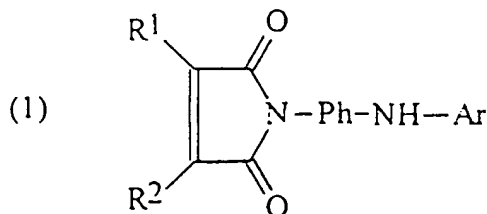
L'état physique sous lequel se présente la charge blanche renforçante est indifférent, que ce soit sous forme de poudre, de microperles, de granulés, ou encore de billes. Bien entendu on entend également par charge blanche renforçante, de manière générale, des mélanges de

différentes charges blanches renforçantes, en particulier de silices et/ou d'alumines hautement dispersibles telles que décrites ci-dessus.

On peut utiliser tout agent de couplage connu pour assurer la liaison entre la charge blanche renforçante et l'élastomère diénique, tel que des organosilanes, en particulier des alcoxysilanes polysulfurés comme les tétrasulfures de bis(trialkoxyl(C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)silylpropyl), notamment de bis(triméthoxysilylpropyl) ou de bis(triéthoxysilylpropyl), en particulier le dernier de ces composés, de formule [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>S<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, commercialisé par exemple par la société Degussa sous la dénomination Si69, ou par la société Osi sous la dénomination URC2.

### II-3. Agent anti-vieillessement

Comme énoncé précédemment, la composition de caoutchouc conforme à l'invention est protégée contre le vieillissement par un agent antidégradant photostable et non-tachant vis-à-vis de cette composition ; ce dernier consiste en un dérivé de N-phényl-maléimide répondant à la formule générale (1) qui suit:



Dans cette formule (1), R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène, notamment le brome (dérivé de N-phényl-bromomaléimide). Plus préférentiellement, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent tous deux l'hydrogène.

Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué, et Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone, de préférence un groupement phényle, substitué ou non substitué ; lorsqu'un ou plusieurs substituants sont présents sur l'un et/ou l'autre de ces deux groupes Ph et Ar, ces substituants sont de préférence choisis parmi les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, à chaîne droite ou ramifiée, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, notamment le méthyle ou l'éthyle, ou les alcoxyles en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, à chaîne droite ou ramifiée, notamment le méthoxyle ou l'éthoxyle.

Des composés répondant à la formule générale (1) ci-dessus avaient certes déjà été décrits pour leurs propriétés antioxydantes ou antiozonantes, dans des compositions de caoutchouc conventionnelles chargées de noir de carbone (voir par exemple FR-A-1 350 428, FR-A-2 050 984 ou US-A-3 767 628, US-A-5 244 028, demandes JP1987/124134, JP1987/190237 ou JP1988/137938). Mais ils étaient réputés appartenir à une famille de produits présentant des propriétés antidégradantes insuffisantes dans les compositions conventionnelles de couleur noire, en tout cas nettement inférieures à celles des agents antidégradants usuels tels que les dérivés de TMQ ou de PPD précédemment décrits. Pour cette raison, ils n'ont d'ailleurs, à la connaissance de la Demanderesse, jamais été commercialisés.

C'est donc de manière inattendue que l'on a découvert que les composés de formule (1) ci-dessus peuvent répondre de manière satisfaisante aux exigences particulières et sévères des compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées, destinées à la fabrication de pneumatiques couleur, notamment aux problèmes spécifiques de la photo-oxydation.

On sait par ailleurs qu'un problème général posé par la protection anti-vieillessement des élastomères diéniques est que les agents antidégradants ne doivent pas être extraits, ou le moins possible, des vulcanisats ou pneumatiques qu'ils protègent par l'action de l'eau, de détergents ou autres solvants (problème connu de "lessivage"). Un avantage notable des dérivés de N-phényl-maléimide de formule (1) ci-dessus est qu'ils se greffent facilement, d'eux-mêmes, sur les élastomères diéniques, ce qui renforce encore leur efficacité.

Le dérivé plus particulièrement sélectionné est le N-(4-anilinophényl)-maléimide, dans lequel Ph et Ar de la formule (1) précitée représentent chacun un groupement phényle non substitué ; un tel composé ainsi que ses procédés d'obtention ont été notamment décrits dans FR-A-1 350 428, GB-A-1 533 068, FR-A-2 050 984 ou US-A-3 767 628.

Les dérivés de N-phényl-maléimide ci-dessus se sont révélés suffisamment efficaces à eux seuls pour la protection anti-vieillessement des compositions conformes à l'invention, tout en étant photostables et non-tachants vis-à-vis de ces compositions ; ils peuvent donc constituer avantageusement le seul antidégradant (antioxydant, antiozonant chimique et anti-U.V.) présent dans ces compositions de l'invention, mises à part des cires filmogènes classiques qu'il est préférable de conserver pour la protection antiozone spécifique, statique et superficielle, qu'elles apportent.

Cependant, les compositions conformes à l'invention pourraient bien entendu contenir, en plus des dérivés de N-phényl-maléimide définis ci-dessus, d'autres agents antidégradants non-tachants connus, comme par exemple des antioxydants de la famille des dérivés phénoliques, des phosphites, des thioesters ou des thioéthers, des diphénylamines substituées non-tachantes, ces antioxydants étant pris seuls ou en combinaison, des antiozonants chimiques tels que des acétals cycliques, ou encore des anti-U.V. tels que des benzotriazoles et/ou des amines "HALS".

L'homme du métier saura ajuster la teneur en dérivés de N-phényl-maléimide, dans les compositions de l'invention, en fonction de l'application visée et de la nature de l'élastomère diénique à protéger. Cette teneur est préférentiellement comprise dans un domaine de 0,5 à 5 pce, plus préférentiellement de 1 à 3 pce ; en dessous du taux minimal indiqué, l'effet de l'agent antidégradant est insuffisant, alors qu'au delà du taux maximal indiqué, on n'observe plus d'amélioration de la protection alors que les coûts de la formulation continuent d'augmenter, et que l'on risque de pénaliser les propriétés mécaniques des vulcanisats.

#### II-4. Agent colorant

On peut bien sûr ne pas utiliser d'agent colorant, et choisir de garder la couleur apportée par la charge renforçante elle-même, que cette dernière soit une charge dite "blanche" (ie de couleur blanche ou claire, translucide) ou au contraire colorée.

Pour une composition colorée (autre que blanche ou claire). on peut utiliser tout type d'agent colorant connu de l'homme du métier, cet agent colorant pouvant être organique ou inorganique, soluble ou non dans les compositions conformes à l'invention. A titre d'exemple, on peut citer des colorants minéraux tels que par exemple des métaux en poudre, notamment du cuivre ou de l'aluminium en poudre, ou divers oxydes métalliques, notamment des silicates, des aluminates, des titanates, des oxydes ou hydroxydes de fer, des oxydes mixtes d'éléments métalliques différents tels que Co, Ni, Al, Zn. On peut citer également des pigments organiques tels que des indanthrones, des dikéto-pyrrolo-pyrroles ou des condensés diazo, des pigments organométalliques tels que des phtalocyanines.

La couleur des compositions conformes à l'invention peut ainsi varier dans une très large gamme, à titre d'exemple dans différentes teintes de rouge, orange, vert, jaune, bleu ou encore de marron ou de gris.

#### II-5. Additifs divers

Bien entendu, les compositions conformes à l'invention contiennent outre les composés décrits précédemment tout ou partie des constituants habituellement utilisés dans les compositions de caoutchouc diénique de pneumatiques, comme par exemple des plastifiants, un système de réticulation à base soit de soufre, soit de donneurs de soufre et/ou de peroxyde, des accélérateurs de vulcanisation, des huiles d'extension, du type aromatiques, naphthéniques ou paraffiniques, ou encore divers agents anti-fatigue.

Les compositions conformes à l'invention peuvent contenir des agents de couplage et/ou de recouvrement de la charge renforçante autres que ceux précités, en combinaison ou à la place de ces derniers, comme par exemple des polyols, des amines, des alkoxysilanes.

#### II-6. Préparation des compositions

Les compositions de caoutchouc sont préparées en mettant en oeuvre les élastomères diéniques selon des techniques tout à fait connues, par travail thermomécanique en une ou deux étapes dans un mélangeur interne à palettes, suivi d'un mélangeage sur mélangeur externe.

Selon le procédé classique en une étape, on introduit dans un mélangeur interne usuel tous les constituants nécessaires à l'exception du système de vulcanisation. Le résultat de cette première étape de mélangeage est repris ensuite sur un mélangeur externe, généralement un mélangeur à cylindres, et on y ajoute alors le système de vulcanisation. Une seconde étape peut être ajoutée dans le mélangeur interne, essentiellement dans le but de faire subir au mélange un traitement thermique complémentaire.



## III. EXEMPLE DE REALISATION DE L'INVENTION

On procède pour les essais qui suivent de la manière suivante: on introduit l'élastomère diénique ou le mélange d'élastomères dans un mélangeur interne, rempli à 70 % et dont la température est d'environ 60°C. puis après un temps approprié de malaxage, par exemple de l'ordre de 1 minute, on ajoute tous les autres ingrédients à l'exception du système de vulcanisation : on poursuit le travail thermomécanique de malaxage jusqu'à une température de tombée déterminée (175°C pour l'essai 1 ci-après, 165°C pour l'essai 2). On récupère le mélange ainsi obtenu puis on ajoute le système de vulcanisation sur un mélangeur externe (homo-finisher) à 30°C. La vulcanisation est effectuée à 150°C (45 min pour l'essai 1, environ 15 min pour l'essai 2).

Essai 1

On compare trois compositions de caoutchouc à base de silice, de couleur rouge, destinées à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatiques de couleur. Ces trois compositions sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition No1 (témoin): pas de protection anti-vieillissement;
- composition No2: antidégradant type PPD;
- composition No3: antidégradant constitué par le N-(4-anilinophényl)-maléimide.

La composition No3 est par conséquent la seule composition conforme à l'invention.

Le N-(4-anilinophényl)-maléimide est préparé par action de l'anhydride maléique sur la N-phényl-p-phénylène diamine, selon le procédé décrit dans le document FR-A-1 350 428 précité, à la différence près que l'on procède en une seule étape dans un solvant unique, le N,N-diméthylformamide (au lieu de dioxanne et benzène).

A titre d'élastomère diénique, on utilise ici un coupage SBR/BR ; l'élastomère SBR (copolymère de styrène-butadiène) est préparé en solution, et comprend 25,6% de styrène, 60% de motifs polybutadiène 1-2 et 18% de motifs polybutadiène trans -1,4 (Tg égale à -29°C) ; l'élastomère BR (polybutadiène) est un produit commercial, possédant plus de 90 % (environ 98 %) de liaisons cis-1,4.

Les tableaux 1 à 4 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 1 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés après cuisson et l'évolution de leurs propriétés mécaniques après photo-oxydation (tableau 2), leur résistance à l'ozone (tableau 3), et enfin l'évolution de leurs propriétés colorimétriques après photo-oxydation (tableau 4).

A la lecture de ces différents tableaux de résultats, on peut faire les constatations suivantes:

- les propriétés classiques de caoutchouterie (tableau 2), après cuisson et avant vieillissement, sont peu différentes d'une composition à l'autre, qu'elles soient protégées

ou non par un agent antidégradant ; on note que les temps de grillage T5, pour les compositions protégées, sont dans une plage de valeurs satisfaisante pour la mise en oeuvre des compositions;

- après vieillissement photo-oxydant (tableau 2), les compositions protégées (No2 et No3) sont celles dont les propriétés mécaniques (F10, F25 et dureté Shore A) évoluent le moins vite par rapport à la composition témoin (No1). les résultats obtenus sur la composition conforme à l'invention (No3) étant sensiblement identiques à ceux obtenus avec l'agent antidégradant classique (composition No2);

- l'utilisation du dérivé de N-phényl-maléimide (composition No3) permet d'augmenter de manière très sensible la résistance à l'ozone (tableau 3), en test statique comme en dynamique, par rapport à la composition témoin No1, même si les résultats obtenus sont moins bons que ceux observés avec la 6-PPD (composition No2), ce qui était attendu compte tenu des excellentes propriétés antiozonantes connues de l'agent antidégradant conventionnel;

- par contre, concernant l'évolution des propriétés colorimétriques (tableau 4), on constate que la composition No2 protégée par le dérivé PPD se dégrade de manière très importante et rédhibitoire. avec notamment un noircissement prononcé, alors que la composition No3 conforme à l'invention montre une excellente stabilité de couleur (aucun tachage visible après photo-oxydation), quasiment équivalente à celle enregistrée sur la composition témoin.

On note en particulier que le paramètre  $\Delta E$  est inférieur à 10 pour la composition conforme à l'invention comme pour la composition témoin. alors qu'il est supérieur à 30 pour la composition protégée par la 6-PPD.

## Essai 2

On compare ici quatre compositions de caoutchouc naturel à base de silice, de couleur blanche. destinées à la fabrication de bandes de roulement pour pneumatiques de couleur. Contrairement à l'essai précédent, aucun agent colorant n'est utilisé ; la couleur blanche est ici apportée par l'addition de kaolin et d'oxyde de titane, sans quoi ces compositions chargées de silice seraient claires c'est-à-dire plus ou moins translucides (couleur due à la charge silice).

Ces quatre compositions sont identiques aux différences près qui suivent:

- composition No4 (témoin): pas de protection anti-vieillissement;
- composition No5: antidégradant type PPD;
- composition No6: antidégradant constitué par le N-(4-anilinophényl)-maléimide;
- composition No7: antidégradant constitué par le N-(4-anilinophényl)-bromomaléimide.

Seules les compositions No6 et No7 sont donc conformes à l'invention. Le N-(4-anilinophényl)-maléimide est préparé comme indiqué dans l'essai 1 précédent. Le N-(4-anilinophényl)-bromomaléimide est préparé de la même manière, mais cette fois par action de

l'anhydride bromomaléique sur la N-phényl-p-phénylène diamine ; il est utilisé dans la composition No7 à taux isomolaire par rapport au N-(4-anilinophényl)-maléimide de la composition No6.

5 Les tableaux 5 à 7 donnent successivement la formulation des différentes compositions (tableau 5 - taux des différents produits exprimés en pce), leurs propriétés après cuisson et l'évolution de leurs propriétés mécaniques après photo-oxydation (tableau 6), et enfin l'évolution de leurs propriétés colorimétriques après photo-oxydation (tableau 7).

10 Les propriétés après cuisson correspondent ici à l'"optimum de cuisson" (i.e. à T99), déterminé de manière connue selon la norme AFNOR-NF-T43-015 de août 1975, dans laquelle T99 correspond à la durée nécessaire pour obtenir 99% de l'écart maximal de couple entre le couple minimal avant cuisson et le couple maximal après cuisson, à la température de cuisson (150°C dans le cas présent).

15

A la lecture de ces différents tableaux de résultats, on peut faire les mêmes constatations que pour l'essai 1 précédent, à savoir:

20 - propriétés classiques de caoutchouterie (tableau 6), après cuisson et avant vieillissement, peu différentes d'une composition à l'autre, notamment pour les compositions protégées (ie contenant un antidégradant);

25 - après vieillissement photo-oxydant de 4 jours (tableau 6), les compositions protégées (No5 à No7) sont celles dont les propriétés mécaniques (F10, F25 et dureté Shore A) évoluent le moins vite par rapport à la composition témoin (No4) ; les résultats obtenus sur la composition No7 sont sensiblement identiques à ceux obtenus avec l'agent antidégradant classique du type I-PPD (composition No5);

30 - par contre, concernant l'évolution des propriétés colorimétriques (tableau 7), on constate que la composition No5 protégée par le dérivé I-PPD se dégrade de manière très importante (noircissement prononcé illustré par l'évolution de  $\Delta L$ ), alors que les deux compositions conformes à l'invention (No6 et No7) montrent une excellente stabilité de couleur (aucun tachage visible après photo-oxydation), proche de celle enregistrée sur la composition témoin No4.

35

On note en particulier que le paramètre  $\Delta E$  est inférieur à 25 pour les compositions conformes à l'invention, comme pour la composition témoin, alors qu'il est supérieur à 50 pour la composition protégée par l'I-PPD.

40

En résumé, les essais précédents démontrent que les compositions conformes à l'invention permettent d'obtenir un très bon compromis de propriétés après vieillissement, offrant ainsi aux pneumatiques de couleur une résistance satisfaisante au vieillissement atmosphérique dû à l'action combinée de l'oxygène, de l'ozone et de la lumière U.V., tout en leur garantissant une

45

excellente stabilité de couleur.

Tableau 1

| Composition N°       | 1   | 2   | 3   |
|----------------------|-----|-----|-----|
| SBR(1)               | 70  | 70  | 70  |
| BR(2)                | 30  | 30  | 30  |
| Silice(3)            | 80  | 80  | 80  |
| Kaolin (naturel)     | 5   | 5   | 5   |
| Agent de couplage(4) | 6,4 | 6,4 | 6,4 |
| Huile paraffinique   | 25  | 25  | 25  |
| ZnO                  | 2,5 | 2,5 | 2,5 |
| Antidégradant (5)    | -   | 1,5 | -   |
| Antidégradant (6)    | -   | -   | 1,5 |
| Cire (7)             | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Colorant (8)         | 3   | 3   | 3   |
| Acide stéarique      | 2   | 2   | 2   |
| DPG(9)               | 1,5 | 1,5 | 1,5 |
| Soufre               | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| CBS (10)             | 2   | 2   | 2   |

- (1): copolymère de butadiène-styrène  
(2): polybutadiène Europrène Cis (société Enichem)  
(3): Silice Zeosil 1165 MP (société Rhône-Poulenc)  
(4): Si69 (société Degussa)  
(5): 6-PPD  
(6): 4-anilino-phényl-maléimide  
(7): cire de protection Redezon 500 (société Repsol)  
(8): pigment Cromophthal Red BRN CI - Red 144 (société Ciba-Geigy)  
(9): 1,3-diphénylguanidine  
(10): N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide

Tableau 2

Propriétés initiales:

| Composition N°                  | 1   | 2   | 3   |
|---------------------------------|-----|-----|-----|
| T5 (min)                        | 28  | 23  | 18  |
| Après cuisson 150°C<br>(45 min) |     |     |     |
| M10 (MPa)                       | 5,6 | 5,8 | 6,0 |
| M100 (MPa)                      | 2,0 | 2,0 | 2,1 |
| M300 (MPa)                      | 2,2 | 2,2 | 2,5 |
| dureté Shore A                  | 65  | 66  | 67  |

Avant photo-oxydation:

| Composition N° | 1    | 2    | 3    |
|----------------|------|------|------|
| F10 (MPa)      | 0,58 | 0,60 | 0,61 |
| F25 (MPa)      | 0,86 | 0,87 | 0,90 |
| dureté Shore A | 65,1 | 65,9 | 66,2 |

Après photo-oxydation 12 jours:

| Composition N° | 1    | 2    | 3    |
|----------------|------|------|------|
| F10 (MPa)      | 0,92 | 0,84 | 0,83 |
| % d'évolution  | +59  | +40  | +36  |
| F25 (MPa)      | 1,27 | 1,07 | 1,17 |
| % d'évolution  | +48  | +23  | +30  |
| dureté Shore A | 75,1 | 75,4 | 74,5 |
| % d'évolution  | +15  | +14  | +13  |

Tableau 3

| Composition N°   | 1     | 2     | 3     |
|------------------|-------|-------|-------|
| <u>Test D25:</u> | R     | 4     | 7     |
| <u>Test S10:</u> |       |       |       |
| 1er jour         | 2,4,4 | 0,0,0 | 1,3,2 |
| 2ème jour        | 2,5,5 | 0,0,0 | 1,4,2 |
| 3ème jour        | R     | 0,0,0 | 1,4,2 |
| 5ème jour        | -     | 0,0,0 | 1,4,3 |
| 20ème jour       | -     | 0,0,0 | R     |

("R" signifie une rupture de l'éprouvette)

Tableau 4

| Composition N°                                    | 1    | 2    | 3    |
|---|------|------|------|
| <u>Propriétés initiales:</u>                      |      |      |      |
| L*  | 38,1 | 37,7 | 34,1 |
| a*  | 36,4 | 34,4 | 26,4 |
| b*  | 22,2 | 21,1 | 16,6 |
| <u>Après photo-oxydation</u><br><u>(12 jours)</u> |      |      |      |
| $\Delta L^*$                                      | -4,8 | - 16 | -6,0 |
| $\Delta a^*$                                      | -4,8 | - 27 | -6,4 |
| $\Delta b^*$                                      | -1,2 | - 11 | -1,7 |
| $\Delta E$  | +6,9 | + 33 | +8,9 |

Tableau 5

| Composition N°        | 4   | 5   | 6   | 7   |
|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| Caoutchouc naturel    | 100 | 100 | 100 | 100 |
| Silice(3)             | 45  | 45  | 45  | 45  |
| Agent de couplage(4)  | 3,6 | 3,6 | 3,6 | 3,6 |
| Huile paraffinique    | 5   | 5   | 5   | 5   |
| ZnO                   | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,5 |
| Kaolin (naturel)      | 5   | 5   | 5   | 5   |
| TiO <sub>2</sub> (11) | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Antidégradant(12)     | -   | 2   | -   | -   |
| Antidégradant(6)      | -   | -   | 2   | -   |
| Antidégradant(13)     | -   | -   | -   | 2,5 |
| Cire(7)               | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Acide stéarique       | 1   | 1   | 1   | 1   |
| DPG(9)                | 1   | 1   | 1   | 1   |
| Soufre                | 1,1 | 1,1 | 1,1 | 1,1 |
| CBS(10)               | 2   | 2   | 2   | 2   |

- (3): Silice Zeosil 1165 MP (société Rhône-Poulenc)  
 (4): Si69 (société Degussa)  
 (6): 4-anilino-phényl-maléimide  
 (7): cire de protection Redezon 500 (société Repsol)  
 (9): 1,3-diphénylguanidine  
 (10): N-cyclohexyl-benzothiazyl-sulfénamide  
 (11): Oxyde de titane "anatase" (société Thann et Mulhouse)  
 (12): I-PPD  
 (13): 4-anilino-phényl-bromomaléimide

Tableau 6

Propriétés initiales:

| Composition N°                          | 4         | 5         | 6         | 7         |
|---|-----------|-----------|-----------|-----------|
| T5 (min)                                | 17        | 17        | 13        | 18        |
| <u>Temps de cuisson</u><br><u>(min)</u> | <u>15</u> | <u>17</u> | <u>14</u> | <u>18</u> |
| M10 (MPa)                               | 4,8       | 4         | 4,4       | 4,6       |
| M100 (MPa)                              | 2,0       | 1,7       | 1,6       | 1,8       |
| M300 (MPa)                              | 2,1       | 1,7       | 1,5       | 1,8       |

Avant photo-oxydation:

| Composition N° | 4    | 5    | 6    | 7    |
|----------------|------|------|------|------|
| F10 (MPa)      | 0,53 | 0,49 | 0,49 | 0,52 |
| F25 (MPa)      | 0,92 | 0,82 | 0,79 | 0,89 |
| dureté Shore A | 64,1 | 62,2 | 61,2 | 63,5 |

Après photo-oxydation 4 jours:

| Composition N° | 4    | 5    | 6    | 7    |
|----------------|------|------|------|------|
| F10 (MPa)      | 0,67 | 0,56 | 0,59 | 0,6  |
| % d'évolution  | 26   | 14   | 20   | 15   |
| F25 (MPa)      | 1,04 | 0,89 | 0,89 | 0,96 |
| % d'évolution  | 13   | 8    | 12   | 8    |
| dureté Shore A | 64,1 | 62,2 | 61,2 | 63,5 |
| % d'évolution  | 7    | 7    | 7    | 4    |



Tableau 7

Propriétés initiales:

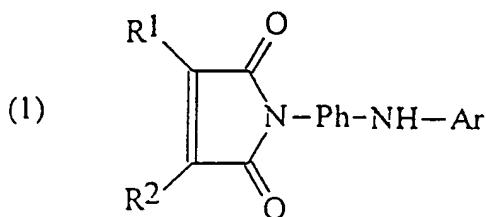
| Composition N° | 4    | 5    | 6    | 7    |
|----------------|------|------|------|------|
| L*             | 83.9 | 82.8 | 73.1 | 70   |
| a*             | 2.2  | 1.6  | 5.6  | 3.5  |
| b*             | 11.9 | 11.4 | 19.3 | 11.7 |

Après photo-oxydation 12 jours:

| Composition N° | 4     | 5     | 6     | 7     |
|----------------|-------|-------|-------|-------|
| $\Delta L^*$   | -5.4  | -57.2 | -18.2 | -20.6 |
| $\Delta a^*$   | +3    | +2.2  | +5    | +5.9  |
| $\Delta b^*$   | +18.4 | -7.2  | +10   | +11.8 |
| $\Delta E$     | 19.5  | 57.7  | 21.4  | 24.4  |

REVENDICATIONS

1. Composition de caoutchouc blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone et utilisable pour la fabrication de pneumatiques couleur, comportant au moins (i) un élastomère diénique, (ii) une charge renforçante blanche ou colorée et (iii) un agent anti-vieillessement consistant en un dérivé de N-phényl-maléimide de formule:



dans laquelle:

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène;
- Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué, et Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

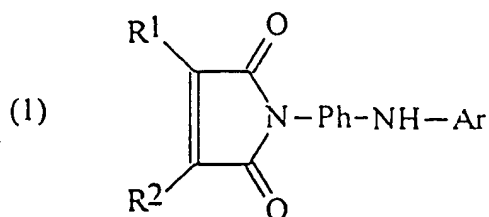
2. Composition selon la revendication 1 dans laquelle l'agent anti-vieillessement est le N-(4-anilinophényl)-maléimide.

3. Composition selon les revendications 1 ou 2 dans laquelle l'élastomère diénique est choisi dans le groupe constitué par les polybutadiènes, les polyisoprènes ou du caoutchouc naturel, les copolymères de butadiène-styrène, les copolymères de butadiène-isoprène, les copolymères d'isoprène-styrène, les copolymères de butadiène-styrène-isoprène, ou un mélange de deux ou plus de ces composés.

4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle l'élastomère diénique est un copolymère de butadiène-styrène préparé en solution ayant une teneur en styrène comprise entre 20% et 30% en poids, une teneur en liaisons vinyliques de la partie butadiénique comprise entre 15% et 65%, une teneur en liaisons trans-1,4 comprise entre 15% et 75% et une température de transition vitreuse comprise entre -20°C et -55°C, ce copolymère de butadiène-styrène étant éventuellement utilisé en mélange avec un polybutadiène possédant de préférence plus de 90% de liaisons cis-1,4.

5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la charge renforçante est constituée majoritairement de silice et/ou d'alumine.

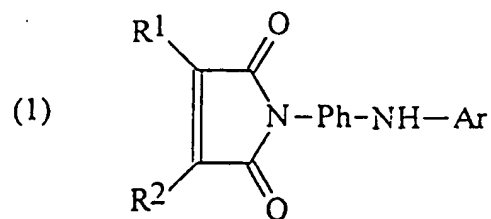
6. Composition selon la revendication 5, dans laquelle est associée à la silice et/ou l'alumine, une autre charge blanche choisie parmi la craie, le talc ou le kaolin, de préférence à un taux de 2,5 à 12,5% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine).
7. Composition selon les revendications 5 ou 6, dans laquelle est associée à la silice et/ou l'alumine, de l'oxyde de titane de préférence à un taux de 0,5 à 7% (% en poids par rapport au poids de silice et/ou alumine).
8. Utilisation d'une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7, pour la fabrication de pneumatiques de couleur ou d'articles en caoutchouc de couleur destinés à de tels pneumatiques, ces articles étant choisis en particulier dans le groupe constitué par les bandes de roulement, les sous-couches, les flancs, les talons, les protecteurs, les chambres à air ou les gommes intérieures étanches pour pneumatique sans chambre.
9. Pneumatique couleur ou article en caoutchouc destiné à ce pneumatique, comportant une composition de caoutchouc conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.
10. Bande de roulement de pneumatique couleur, comportant une composition conforme à la revendication 4.
11. Procédé pour protéger contre le vieillissement une composition de caoutchouc blanche, claire ou colorée, dépourvue de noir de carbone et utilisable pour la fabrication de pneumatiques couleur ou d'articles en caoutchouc destinés à de tels pneumatiques, ce procédé étant caractérisé en ce qu'on incorpore par mélangeage à ladite composition, avant sa vulcanisation, un dérivé de N-phényl-maléimide de formule:



dans laquelle:

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène;
- Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué, et Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

12. Procédé selon la revendication 11 dans laquelle l'agent anti-vieillessement est le N-(4-anilinophényl)-maléimide.
13. Utilisation, pour la protection anti-vieillessement des compositions de caoutchouc blanches, claires ou colorées, dépourvues de noir de carbone et utilisables pour la fabrication de pneumatiques couleur ou d'articles en caoutchouc destinés à de tels pneumatiques couleur, d'un dérivé de N-phényl-maléimide de formule:



dans laquelle:

- R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup>, identiques ou différents, représentent l'hydrogène ou un halogène;
- Ph représente un groupement phényle, substitué ou non substitué, et Ar représente un groupement aryle, substitué ou non substitué, ayant de 6 à 12 atomes de carbone.

14. Utilisation selon la revendication 13 dans laquelle l'agent anti-vieillessement est le N-(4-anilinophényl)-maléimide.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 88/04601

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08K5/3415 C08L21/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
|----------|--|-----------------------|
| X        | CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL<br>Week 882914 September 1988<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 201282<br>XP002058646<br>& JP 63 137938 A (YOKOHAMA), 9 June 1988<br>see abstract<br>---                 | 1-14                  |
| X        | CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL<br>Week 87289 September 1987<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 195194<br>XP002058647<br>& JP 62 124134 A (BRIDGESTONE)<br>, 5 June 1987<br>see abstract; figure I<br>--- | 1-14                  |
| -/-      |  |                       |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

**\* Special categories of cited documents :**

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
"E" earlier document but published on or after the international filing date  
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 December 1998

Date of mailing of the international search report

17/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/04601

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|----------|---|-----------------------|
| X        | FR 1 350 428 A (UNITED STATES RUBBER)<br>24 April 1964<br>cited in the application<br>* résumé *<br>see page 3, column 1, line 11-12<br>--- | 1-14                  |
| X        | US 3 767 628 A (KLINE R) 23 October 1973<br>cited in the application<br>see column 9, line 5 - line 14<br>-----                             | 1-14                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l :tional Application No

PCT/EP 00/04001

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| FR 1350428                                | A | 24-04-1964          | BE 630094 A                |                     |
|   |   |                     | GB 974718 A                |                     |
|   |   |                     | NL 292628 A                |                     |
|   |   |                     | US 3148196 A               | 08-09-1964          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |
| US 3767628                                | A | 23-10-1973          | AT 311043 B                | 15-09-1973          |
|   |   |                     | BE 751824 A                | 16-11-1970          |
|   |   |                     | DE 2025336 A               | 07-01-1971          |
|   |   |                     | FR 2050984 A               | 02-04-1971          |
|   |   |                     | GB 1307409 A               | 21-02-1973          |
|   |   |                     | NL 7009204 A,C             | 28-12-1970          |
|   |   |                     | SE 383157 B                | 01-03-1976          |
|   |   |                     | US 3658769 A               | 25-04-1972          |
| <hr/>                                     |   |                     |                            |                     |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP 88/04601

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C08K5/3415 C08L21/00

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents   | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL<br>Week 882914 septembre 1988<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 201282<br>XP002058646<br>& JP 63 137938 A (YOKOHAMA), 9 juin 1988<br>voir abrégé                 | 1-14                          |
| X         | CHEMICAL PATENTS INDEX, BASIC ABSTRACTS JOURNAL<br>Week 87289 septembre 1987<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 195194<br>XP002058647<br>& JP 62 124134 A (BRIDGESTONE)<br>, 5 juin 1987<br>voir abrégé; figure I | 1-14                          |

-/--

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent: l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

3 décembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/12/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Humbeeck, F



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

DCT/EP 00/01601

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents  | no. des revendications visées |
|-----------|--|-------------------------------|
| X         | FR 1 350 428 A (UNITED STATES RUBBER)<br>24 avril 1964<br>cité dans la demande<br>* résumé *<br>voir page 3, colonne 1, ligne 11-12<br>--- | 1-14                          |
| X         | US 3 767 628 A (KLINE R) 23 octobre 1973<br>cité dans la demande<br>voir colonne 9, ligne 5 - ligne 14<br>-----                            | 1-14                          |

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 88/04601

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s)   | Date de<br>publication   |
|---|------------------------|---|--|
| FR 1350428 A                                    | 24-04-1964             | BE 630094 A<br>GB 974718 A<br>NL 292628 A<br>US 3148196 A   | 08-09-1964   |
| US 3767628 A                                    | 23-10-1973             | AT 311043 B<br>BE 751824 A<br>DE 2025336 A<br>FR 2050984 A<br>GB 1307409 A<br>NL 7009204 A,C<br>SE 383157 B<br>US 3658769 A | 15-09-1973<br>16-11-1970<br>07-01-1971<br>02-04-1971<br>21-02-1973<br>28-12-1970<br>01-03-1976<br>25-04-1972 |